(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2002 年3 月7 日 (07.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/18510 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09J 123/08, 157/02, 191/06, C08L 23/08, 91/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07359

(22) 国際出願日: 2001 年8 月28 日 (28.08.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-258273 2000 年8 月29 日 (29.08.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本石油化学株式会社 (NIPPON PETROCHEMICALS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8530 東京都千代田区内幸町一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳下 等 (YANAGISHITA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒240-0064 神奈川県横浜市保土ヶ谷区峰岡町2-236 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士 前島 肇(MAEJIMA, Hajime); 〒110-0005 東京都台東区上野7丁目10番8号 図師ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HOT-MELT COMPOSITION AND MODIFIED AROMATIC PETROLEUM RESIN FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: ホットメルト組成物およびそれに用いる変性芳香族石油樹脂

(57) Abstract: A hot-melt composition which comprises specific amounts of: (a) an ethylene copolymer resin; (b) a modified aromatic petroleum resin with a specific weight-average molecular weight obtained by copolymerizing (1) a polymerizable ingredient contained in a fraction resulting from the thermal cracking of petroleum hydrocarbons having a specific boiling point range, a specific vinyltoluene content, and a specific indene content, (2) β-phellandrene or turpentine oil containing β-phellandrene, and (3) a phenol compound in a specific proportion with the aid of a Friedel-Crafts catalyst; and (c) a wax. The composition has excellent thermal stability and improved high-temperature bonding properties. It is usable in a hot-melt coating material, printing ink, adhesive, sealant, etc.

(57) 要約:

（ａ）エチレン系共重合樹脂、（ｂ）（１）特定の沸点範囲、ビニルトルエン含有率およびインデン含有率を有する石油系炭化水素類の熱分解により得られる熱分解油留分の重合可能成分、（２）β－フェランドレンまたはβ－フェランドレン含有テレビン油および（３）フェノール化合物を特定割合でフリーデルクラフツ型触媒を用いて共重合した特定の重量平均分子量の変性芳香族石油樹脂および（ｃ）ワックスを特定量配合したホットメルト組成物である。本組成物は、熱安定性に優れ、耐熱接着性が改善され、ホットメルト型の塗料、印刷インキ、接着剤またはシーラントなどとして用いることができる。

WO 02/18510 A1

明細書

ホットメルト組成物およびそれに用いる変性芳香族石油樹脂

技術分野

本発明は、ホットメルト組成物およびそれに用いる変性芳香族石油樹脂に関し、特に、ホットメルト接着剤として、例えば熱安定性と耐熱接着性が改善されたホットメルト組成物、およびそれに用いるホットメルト組成物用変性芳香族石油樹脂に関するものである。

背景技術

ホットメルト組成物としては、特開昭５５－６５２４８号公報では、インデン含有率が低くかつビニルトルエン含有率の高い特定の熱分解油留分にフェノール類とテレビン油とを共重合させて得られる変性芳香族石油樹脂を配合することが提案されている。

この変性芳香族石油樹脂は、エチレン－酢酸ビニル共重合体（以下、「ＥＶＡ」と称す）等のベース樹脂との相溶性などが優れており、ＥＶＡ等と配合して用いられるホットメルト接着剤に好適な石油樹脂である。しかしながら、このホットメルト接着剤は一定温度以上の領域における実用的な接着力が必ずしも充分ではなかった。

例えば、製造工程から供給される各種の高温液体を缶、瓶など適宜の容器に充填し、さらにこれらをまとめて段ボール箱等に梱包するような包装作業においては、内容物の熱が包装箱に伝わる。前記公報に記載されているように、一般に固化により接着力が発現するホットメルト接着剤には高温の環境下で、接着力が低下し易い。したがって、内容物が充分冷却され包装箱が充分低い温度になるまで放置せざるを得ないため、放置時間分だけ包装の生産速度が低下することになる。それ故、各種基材、特に段ボール紙等の紙基材における耐熱接着性の向上が望まれている。耐熱接着性の向上には、一般には石油樹脂の分子量を増大させることが有効と考えられる。しかしながら単なる分子量の増大は、接着特性、特に低温

接着性の低下を招きやすい。

本発明は、前記公報に記載された変性芳香族石油樹脂が有する、特にＥＶＡ等との組成物とした場合の低温接着性の良好なホットメルト接着剤特性を保持しつつ、その耐熱接着性や熱安定性の改善されたホットメルト組成物用の石油樹脂を提供することを課題とするものである。

発明の開示

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明者らは、前記のような問題点について鋭意研究した結果、芳香族石油樹脂を重合する際に、特定割合のインデンやビニルトルエンを含有する熱分解油留分を用い、かつβ－フェランドレンおよびフェノール化合物を選択することにより前記課題が解決できることを見出した。

すなわち、本発明の第１は、

（ａ）エチレン系共重合樹脂　　１００重量部、

（ｂ）次の（１）～（３）をフリーデルクラフツ型触媒の存在下に共重合してなる重量平均分子量５００～２０００の範囲にある変性芳香族石油樹脂

５０～１５０重量部、

（１）沸点が１４０～２２０℃の範囲にある成分を主とし、ビニルトルエン含有率が１０％以上６０％未満、インデン含有率が１０～８０％である石油系炭化水素類の熱分解により得られる熱分解油留分の重合可能成分１００重量部、

（２）β－フェランドレン３～４０重量部、

（３）フェノール化合物１～１５重量部、および、

（ｃ）ワックス　　１０～１００重量部

からなることを特徴とするホットメルト組成物に関する。

本発明の第２は、本発明の第１における（１）熱分解油留分が、さらに共役ジオレフィン含有率が２．０％以下であるホットメルト組成物に関する。

本発明の第３は、β―フェランドレンを１５重量％以上含み、かつ、熱分解油留分の重合可能成分１００重量部に対しβ―フェランドレンの量が３～４０重量部に相当する量の（２－１）テレビン油を用いる第１の発明に記載のホットメル

ト組成物に関する。

本発明の第４は、前記第３の発明において、（１）熱分解油留分中の共役ジオレフィン含有率が２．０％以下であるホットメルト組成物に関する。

本発明の第５は、前記第１あるいは第４の発明におけるエチレン系共重合樹脂が、エチレン－酢酸ビニル共重合体であるホットメルト組成物に関する。

本発明の第６は、（１）石油系炭化水素類の熱分解により得られる熱分解油留分で、沸点が１４０～２２０℃の範囲にある成分を主とし、ビニルトルエン含有率が１０％以上６０％未満、インデン含有率が１０～８０％であり、その重合可能成分１００重量部に対し、（２）β－フェランドレン３～４０重量部および（３）フェノール化合物１～１５重量部をフリーデルクラフツ型触媒の存在下に共重合してなる重量平均分子量５００～２０００の範囲にあるホットメルト組成物用変性芳香族石油樹脂に関する。

以下、本発明をさらに説明する。

本発明のホットメルト組成物の（ａ）エチレン系共重合樹脂としては、エチレンと共重合可能な極性単量体、例えば、酢酸ビニルなどのモノカルボン酸ビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのメタノール、エタノールなどのアルコールなどとのエステルの一種または二種以上の共重合体が例示される。

エチレン系共重合樹脂中の極性単量体成分の含有量は、１～６０重量％、好ましくは１５～４５重量％であるものが適当である。分子量の目安として用いられているメルトインデックス（１９０℃、荷重２．１６Ｋｇ、１０分間にて測定）は１０～１０００ｇ／１０分であるものが好ましい。より好ましいエチレン系共重合樹脂の例としてＥＶＡ、エチレン－エチルアクリレート共重合体などがある。

本発明において使用する（ｂ）変性芳香族石油樹脂の原料の（１）熱分解油留分は、原油、灯軽油、ナフサ、ブタン等の石油系炭化水素類の熱分解により得られ、かつ沸点１４０～２２０℃の範囲にある成分を主とする留分であって、ビニルトルエン含有率が１０％以上６０％未満、好ましくは１０％以上５５％以下、インデン含有率が１０～８０％、好ましくは１５～８０％である。好ましくはさらに共役ジオレフィン含有率が２．０％以下である。

通常、熱分解油留分は、重合可能成分と非重合可能成分とからなる。

重合可能成分は、熱分解油留分中、上記の沸点範囲に含まれる成分のうち重合可能な不飽和成分であり、例えばスチレン、そのアルキル誘導体であるα－メチルスチレンやβ－メチルスチレン、ビニルトルエン；インデン、そのアルキル誘導体；シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンとそのアルキル誘導体などである。またこれら重合可能成分は、熱分解油留分中に通常１０～９０重量%存在する。

非重合可能成分は熱分解油留分中の残余の成分からなり、炭素数が９個のアルキルベンゼン（C_9アルキルベンゼン）などの主として飽和の炭化水素化合物であり本発明においては主として溶剤の働きをなす。

なお、石油樹脂の製造に際しては、粘度調整、その他の目的のために適宜に別途非重合成分としてのC_9アルキルベンゼンなどの飽和炭化水素化合物を加えるなどにより重合可能成分の含有率を、β－フェランドレン、場合によりβ－フェランドレン含有テレビン油やフェノール化合物等も含めた全張り込み量に対して３０～７０重量%とするなどにより重合の調整をすることができる。

ここで、ビニルトルエン含有率（%）は、上記熱分解油留分中に含まれる成分のうち重合可能成分量（重量%）に対するビニルトルエンの含有量（重量%）の割合をいう。インデン含有率（%）は、同じく上記熱分解油留分中に含まれる成分のうち重合可能成分量（重量%）に対するインデンおよびそのアルキル誘導体の合計含有量（重量%）の割合をいう。また、共役ジオレフィン含有率（%）とは、上記熱分解油留分中に含まれる成分のうち重合可能成分量（重量%）に対するシクロペンタジエンおよびメチルシクロペンタジエンの合計含有量（重量%）の割合をいう。またビニルトルエン含有率、インデン含有率および共役ジオレフィン含有率の合計は、２０%以上１００%未満となる。

なお、各成分の含有量は、常法によりガスクロマトグラフ法により分析することができ、その結果からそれぞれの含有率を計算する。

本発明においては、熱分解油留分として沸点１４０～２２０℃の範囲にある成分を主とする留分を原料とする。沸点が１４０℃未満の成分は、共役ジオレフィン、非共役ジオレフィンを多量に含み、得られる樹脂の色相、耐熱安定性が悪いものであるために好ましくない。また、２２０℃を越える沸点の成分を用いると

同様に耐熱安定性、色相が十分とはいえない樹脂が得られ、そのうえホットメルト接着剤にしたときの接着性も劣ったものとなるので好ましくない。

さらにビニルトルエンおよびインデン含有率を、本発明で規定する上記範囲にすることが肝要であり、このようにすることにより、得られる樹脂を用いるホットメルト組成物の耐熱接着性を向上させることができる。

また前記（１）熱分解油留分は、共役ジオレフィン含有率が２．０％以下のものが好ましい。共役ジオレフィン含有率は、例えば熱分解油留分を蒸留することにより調整することができる。また必要に応じて、熱分解油留分のジシクロペンタジエンやジメチルシクロペンタジエンなどが熱分解してシクロペンタジエンやメチルシクロペンタジエンが生成しないように、ジシクロペンタジエンなどの熱分解温度以下で蒸留し共役ジオレフィン含有量を調整することもできる。これらの含有率が２．０％を超えると得られる樹脂の色相や耐熱安定性が劣る等の懸念がある。

本発明の原料である（１）熱分解油留分は、石油系炭化水素の熱分解の際に副生する熱分解油を沸点１４０～２２０℃の範囲にある成分を主とするよう、通常の工業的蒸留のみで容易に得られ、特に精密蒸留や多段蒸留をする必要はない。しかしながらもちろん適宜にこのような精密蒸留、多段蒸留をすることにより得ることもできる。

上記熱分解油留分中のビニルトルエンおよびインデンの含有率が所定の割合であればそのまま用いることができる。また、熱分解油留分を蒸留することによりビニルトルエンやインデン含有率の異なる留分を別途に調整し、これらを混合することにより含有率を調整することができる。またビニルトルエンやインデンを別途に用意し上記熱分解油留分に混合することにより任意に含有率を調整することもできる。これらの未調整あるいは調整した留分は、単独でも２種以上の混合物でも使用できる。このようにしてさまざまな含有率をもった留分を調製することが可能である。この留分を原料に用いることにより、任意の含有率をもった樹脂を製造することができ、必要に応じて樹脂の性状を調整することができる。

本発明の（ｂ）変性芳香族石油樹脂の原料である（２）β－フェランドレンはモノテルペン炭化水素であり、天然には、ダイウイキョウ油、セリ科の一種の種

子の精油、ショウガ油、サンショウ油、テレビン油、カナダバルサム油などに存在する。その存在比は植物の種類や産地により大きく異なる。β－フェランドレンは、これら精油をそのままあるいは異性化した後、分留して得られた留分をさらに精留することにより得られる。

工業的には例えば、ガムテレビン、ウッドテレビン、サルフェートウッドテレビン、乾留ウッドテレビンなどのテレビン油を熱などにより異性化して分留することにより得ることができる。また、β－フェランドレンを合成する方法として、例えば、ｐ－メンセン－１を臭素化し、アルコール性水酸化カリで処理し、得られた化合物を精留することにより得る方法が知られている。これらの方法で得られたβ－フェランドレンは、すべて本発明において使用することができる。また、これら以外の方法で得られたものでも差し支えない。

本発明における（２）β－フェランドレンは、（１）熱分解油留分の重合可能成分１００重量部に対して３～４０重量部使用して重合させる。３重量部未満であると得られた樹脂のベースポリマーとの相溶性が悪くなり、反対に４０重量部を超えると樹脂の軟化点が低下し接着性を改善できない。

なお、本発明においては上記（２）β－フェランドレンの代りに（２－１）β－フェランドレンの含有量が１５重量%以上のテレビン油を用いることも可能である。このようなテレビン油は一般に入手可能であり、β－フェランドレンを精製しなくてもよいのでコスト的に有利である。なおβ－フェランドレンの含有量が１５重量%未満であるテレビン油の場合は得られた樹脂のベースポリマーとの相溶性が悪くなる。

上記（２－１）β－フェランドレンの含有量が１５重量%以上のテレビン油は、ガムテレビン、水蒸気ウッドテレビン、サルフェートウッドテレビン、乾留ウッドテレビンなどのテレビン油を熱などにより異性化して分留することにより製造することができる。しかしβ－フェランドレンの含有量はテレビン油の種類や製造プロセスにより大きく異なるため、すべての異性化テレビン油が使用できるわけではない。また公知のテレビン油に別途（２）β－フェランドレンを所定量配合し上記範囲に調整して使用することも可能である。

公知のテレビン油は、針葉樹に含まれる樹液の揮発成分から製造されるもので

あり、工業的には主としてガムテレビン、水蒸気ウッドテレビン、サルフェートウッドテレビンおよび乾留ウッドテレビンの４種から製造されるものに分類される。このうちガムテレビンは、松の生木の傷口や傷跡から採取した生松ヤニを蒸留することにより得られる。水蒸気ウッドテレビンまたはウッドテレビンは、樹皮と辺材が腐敗して脱落した未採取の松の切り株の抽出物を蒸留することにより得られる。またサルフェートウッドテレビンまたはサルフェートテレビンは、製紙用クラフト（サルフェート）パルプ化プロセスの加熱工程で発生する蒸気を凝縮することによって得られる。乾留ウッドテレビンは、樹脂分の多い樹木や伐採木などの針葉樹木廃材を、乾留（炭化）させて得られる軽出蒸留物から製造される。通常使用されているものは更に蒸留されたものである。

本発明においては、さらに（３）フェノール化合物１～１５重量部を、熱分解油留分の重合可能成分１００重量部に対して加える。ここで、フェノール化合物とは、フェノールおよびクレゾール、キシレノールなどのアルキル置換フェノールである。これらは混合して使用することができる。加えるフェノール化合物が１重量部未満であると、得られた樹脂のベースポリマーとの相溶性が悪くなり、反対に１５重量部を超えると樹脂の軟化点が低下し、いずれも接着性を改善できない。

本発明の（ｂ）変性芳香族石油樹脂の重合は、上記（１）熱分解油留分１００重量部に対して（２）β－フェランドレン３～４０重量部または（２－１）β－フェランドレンを１５重量%以上含有したテレビン油、（３）フェノール化合物１～１５重量部を０．０５～５．０重量%のフリーデルクラフツ型触媒の存在下に行う。フリーデルクラフツ型触媒としては、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素ガスまたは水、エーテル類、フェノール類、アルコール類等を使用したこれらの錯体触媒、例えば、三フッ化ホウ素・フェノラートなどが好ましい。なお、錯体触媒として含まれるフェノール化合物は通常その量は少ないのではあるが、前記（３）フェノール化合物の量にこれも含めてフェノール化合物の量とする。また硫酸、塩酸などのプロトン酸、シリカ、アルミナなどの固体酸、あるいは酸性イオン交換樹脂なども用いることができる。

重合温度、重合時間は特に限定されないが、例えば、－２０～８０℃の温度範

囲で０．１～１０時間の範囲で共重合することができる。重合後、触媒を中和除去し、適宜に蒸留等により重量平均分子量５００～２０００の変性芳香族石油樹脂を得る。

上記（ｂ）変性芳香族石油樹脂の配合割合は、（ａ）エチレン系共重合樹脂１００重量部あたり、５０～１５０重量部の範囲である。５０重量部未満では初期接着性、耐寒性、セット性が低下しやすく、１５０重量部を超えると凝集力の低下に伴って接着強度も低下しやすい。

また、（ｃ）ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックスなどの石油系ワックス、天然ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、アタクチックポリプロピレンワックス、サゾールワックスなどがその目的に応じ適宜利用できる。この量は、（ａ）エチレン系共重合樹脂１００重量部あたり、１０～１００重量部である。１０重量部未満では溶融粘度が高く作業性や基材に対する濡れ性が低下し、１００重量部を超えると接着強度が低下する。

上記（ａ）エチレン系共重合樹脂、（ｂ）変性芳香族石油樹脂および（ｃ）ワックスは常法により混合溶融させることにより本発明のホットメルト組成物が製造できる。

本発明のホットメルト組成物は、いわゆるホットメルト型の塗料、印刷インキ、接着剤、シーラントなどとして使用することができる。特に好ましい用途は、ホットメルト接着剤である。ホットメルト接着剤としては紙、プラスチック、アルミニウムなどの金属などの各種基材に適用することができる。特に好ましい基材は、段ボールを初めとする紙基材である。ホットメルトシーラントとしても、木工用、製本用などに用いることができる。

なお、接着剤、シーラント等の各用途に応じて、それぞれの用途に公知の配合剤、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクまたはクレーなどの充填剤、可塑剤、有機または無機顔料、酸化防止剤、重合禁止剤などを適宜の量配合することができる。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、実施例および比較例における試験方法は下記のとおりである。

（試験方法）

（1）重量平均分子量

ＧＰＣにより石油樹脂の重量平均分子量を測定する。カラムおよび分析条件は下記のとおりである。

カラム　：ＴＳＫ－Ｇｅｌ　Ｇ－４０００＋２０００Ｈｓ

分析条件：温度　　３８℃

圧力　　５．９ＭＰａ

流速　　１．０ｍｌ／ｍｉｎ

溶媒　　テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

（2）熱安定性試験

後記の所定配合で得られたホットメルト接着剤５０ｇを１００ｍｌのビーカーに入れ、１８０℃、７２時間加熱後、冷却固化した状態で、目視により皮張りおよび炭化物の生成状態を次に示す判断基準で判定する。

ここで皮張りとは、加熱処理によりホットメルト接着剤表面に発生するゲル化物であり、また炭化物とは、ビーカー下部のホットメルト接着剤に発生する黒色物である。いずれの発生もホットメルト接着剤の吐出ノズルの詰まりを誘発するため熱安定性試験では非常に重要な項目である。

評価：皮張り：◎　無し、○　わずかに有り、×　多い

炭化物：◎　無し、○　わずかに有り、×　多い

（3）耐熱接着性

巾２５ｍｍ、長さ１００ｍｍの二枚のＫライナーの段ボールＢフルート（２２０ｇ／ｍ^2）を試験片とし、後記する所定配合で得られたホットメルト接着剤を試験片の表面に、フルートに対して直角（巾方向）に塗付し、下記の接着条件で同様の試験片材料の裏面でフルートが平行するように張り合わる。

この試験片を用いて、荷重１ｋｇ、６０℃におけるせん断クリープ試験を行い、接着試験片の接合部に破壊落下が生じた時間を測定し、耐熱接着性として時間（ｈｒ）で表示する。

接着条件：接着剤塗布温度　１８０℃
接着剤塗布量　３ｇ／ｍ（０．０７５ｇ／２５ｍｍ）
オープンタイム（接着剤の固化時間）　２ｓｅｃ
圧縮荷重　２ｋｇ
圧縮時間　２ｓｅｃ

（４）低温接着性

巾５０ｍｍ、長さ１００ｍｍのＫライナーの段ボールＢフルート（２２０ｇ／m^2）を試験片とし、後記する所定配合で得られたホットメルト接着剤を試験片の表面に、フルートに対して並行（巾方向）に塗付し、前記（３）耐熱接着性の条件で試験片材料の裏面でフルートがクロスするように張り合わせる。

この試験片を、所定の低温度下において接着試験片の接合部をＬ字型剥離形式で破壊させたときの該剥離面の破壊状態を次の判定条件により判定する。

評価：◎　材料破壊、○　大部分材料破壊、△　大部分界面破壊、
×　界面破壊

＜実施例１＞

石油類の熱分解により得られた１４０～２２０℃の沸点範囲を有する次の組成の熱分解油留分を原料油（ａ）とした。

重合可能成分	７０．０重量％
シクロペンタジエンおよびメチルシクロペンタジエンの合計含有量	０．３重量％
ビニルトルエン含有量	３０．１重量％
インデンおよびそのアルキル誘導体の合計含有量	２９．３重量％
共役ジオレフィン含有率	０．４％
ビニルトルエン含有率	４３．０％
インデン含有率	４１．９％

この原料油（ａ）の重合可能成分１００重量部に、β－フェランドレン含有量が３０重量％でリモネン含有量が６０重量％であるテレビン油（ｔ１）２３重量部、フェノール５重量部を加えた後、C_9アルキルベンゼンをさらに加えて重合可能成分が５０重量％（全張り込み量に対して）になるように調整し、三フツ化

ホウ素フェノラートを０．２重量%加えて２０℃で３時間重合した。消石灰で触媒を中和後濾過して蒸留により未反応の油および低重合物を除去して重量平均分子量１３５０の樹脂（A）を得た。

得られた樹脂（A）を１００重量部、ＥＶＡ（三井・デュポンポリケミカル（株）製：商品名エバフレックス　＃２１０、酢酸ビニル含有量２８重量%、メルトインデックス　４００ｇ／１０分）１００重量部、パラフィンワックス（日本石油（株）製：融点１５５°F）５０重量部を約１８０℃で常法により溶融混合し、ホットメルト組成物を調製し、これについて熱安定性、低温接着性を試験した。

＜実施例２＞

石油類の熱分解により得られた１４０～２２０℃の沸点範囲を有する次の組成の熱分解油留分を原料油（ｂ）とした。

重合可能成分	７４．６重量%
シクロペンタジエンおよびメチルシクロペンタジエンの合計含有量	１．４重量%
ビニルトルエン含有量	１３．０重量%
インデンおよびそのアルキル誘導体の合計含有量	５０．２重量%
共役ジオレフィン含有率	１．９%
ビニルトルエン含有率	１７．４%
インデン含有率	６７．３%

この原料油（ｂ）の重合可能成分１００重量部に、β－フェランドレン含有量が３０重量%でリモネン含有量が６０重量%であるテレビン油（ｔ１）の２３重量部、フェノール５重量部を加えた後、C_9アルキルベンゼンをさらに加えて全重合可能成分が５０重量%になるように調整し、実施例１と同一条件で重合を行い、重量平均分子量１５５０の樹脂Ｂを得た。

次いで、実施例１と同様にホットメルト組成物を配合し、これについてホットメルト接着剤特性を試験した。

＜実施例３＞

石油類の熱分解により得られた１４０～２２０℃の沸点範囲を有する次の組成の熱分解油留分を原料油（ｃ）とした。

重合可能成分 ５８．９重量%
シクロペンタジエンおよびメチルシクロペンタジエンの合計含有量 ０．３重量%
ビニルトルエン含有量 ２８．７重量%
インデンおよびそのアルキル誘導体の合計含有量 １２．６重量%
共役ジオレフィン含有率 ０．５%
ビニルトルエン含有率 ４９．０%
インデン含有率 ２１．４%

この原料油（ｃ）の重合可能成分１００重量部に、β－フェランドレン含有量が４０重量%でリモネン含有量が５０重量%であるテレビン油（ｔ２）の２３重量部、フェノール５重量部を加えた後、C_9アルキルベンゼンをさらに加えて全重合可能成分が５０重量%になるように調整し、実施例１と同一条件で重合を行い、重量平均分子量１２００の樹脂Ｃを得た。

その後実施例１と同様にホットメルト組成物を調製し、ホットメルト接着剤特性を試験した。

＜比較例１＞

石油類の熱分解により得られた１４０～２２０℃の沸点範囲を有する次の組成の熱分解油留分を原料油（ｄ）とした。

重合可能成分 ５７．１重量%
シクロペンタジエンおよびメチルシクロペンタジエンの合計含有量 ０．１重量%
ビニルトルエン含有量 ３１．１重量%
インデンおよびそのアルキル誘導体の合計含有量 ５．８重量%
共役ジオレフィン含有率 ０．２%
ビニルトルエン含有率 ５４．５%
インデン含有率 １０．２%

この原料油（ｄ）の重合可能成分１００重量部に、α－ピネン含量９０重量%、β－ピネン含量５重量%である市販テレビン油（ｔ３）２３重量部、フェノール５重量部を加えた後、C_9アルキルベンゼンをさらに加えて全重合可能成分が５

０重量％になるように調製し、実施例１と同一条件で重合を行い、重量平均分子量１０５０の樹脂Ｄを得た。

その後実施例１と同様にホットメルト組成物を調整し、ホットメルト接着剤特性を試験した。

＜比較例２＞

前記原料油留分（ｃ）１００重量部に対し、比較例１の市販テレビン油（ｔ３）２３重量部、フェノール５重量部を加えた後、C_9アルキルベンゼンをさらに加えて重合可能成分が５０重量％になるように調整し、実施例１と同一条件で重合を行い、重量平均分子量１１３０の樹脂Ｅを得た。

次いで、実施例１と同様にホットメルト組成物を調製し、ホットメルト接着剤特性を試験した。

実施例１～３および比較例１、２における樹脂のホットメルト組成物の接着剤特性、熱安定性の試験結果を表１に示した。

表１

				実施例			比較例	
				1	2	3	1	2
変性石油樹脂原料（重量部）	(1) 分解油成分		原料油（a）	100	—	—	—	—
			原料油（b）	—	100	—	—	—
			原料油（c）	—	—	100	—	100
			原料油（d）	—	—	—	100	—
	(2) β-フェランドレン		テレビン油t1	23	23	—	—	—
			テレビン油t2	—	—	23	—	—
	市販テレビン油ｔ３			—	—	—	23	23
	(3) フェノール化合物		フェノール	5	5	5	5	5
ホットメルト組成物	組成	変性芳香族石油樹脂	樹脂名	A	B	C	D	E
			重量平均分子量	1350	1550	1200	1050	1130
			配合比	100	100	100	100	100
		EVA	配合比	100	100	100	100	100
		ワックス	配合比	50	50	50	50	50
	性状	熱安定性	皮張り	○	○	○	○	○
			炭化物	◎	◎	◎	◎	◎
		耐熱接着性（hr）		4．5	6．0	2．5	0．5	1．0
		低温接着性	10℃	◎	◎	◎	◎	◎
			5℃	◎	◎	◎	◎	◎
			0℃	○	○	○	○	○

単位：　　配合比は重量部

ここで、比較例１は、前記公報に記載の実施例１に相当する石油樹脂を用い、また、比較例２は、同じく前記公報の比較例１に相当する石油樹脂を用いた例である。

表１より明らかなように本発明によるホットメルト組成物は、前記公報に記載の石油樹脂を用いたホットメルト組成物に比べ、段ボール紙などの紙基材に対する接着特性、特に耐熱接着性に優れ、その一方、熱安定性や低温接着性などは遜色ない優れた性能を有している。

産業上の利用可能性

本発明のホットメルト組成物は、熱安定性に優れ、耐熱接着性が改善されたものである。本発明のホットメルト組成物は、具体的用途としてホットメルト型の塗料、印刷インキ、接着剤またはシーラントなどとして用いることができる。例えば、ホットメルト接着剤とした場合には、特に段ボール紙を初めとする紙基材に適用した場合に好ましい効果を奏する。

さらに、本発明の変性芳香族石油樹脂は、上記ホットメルト用途、特にホットメルト接着剤に好適な樹脂である。

請求の範囲

1. （a）エチレン系共重合樹脂 １００重量部、
（b）次の（1）～（3）をフリーデルクラフツ型触媒の存在下に共重合してなる重量平均分子量５００～２０００の範囲にある変性芳香族石油樹脂
５０～１５０重量部、
（1）沸点が１４０～２２０℃の範囲にある成分を主とし、ビニルトルエン含有率が１０％以上６０％未満、インデン含有率が１０～８０％である石油系炭化水素類の熱分解により得られる熱分解油留分の重合可能成分１００重量部、
（2）β－フェランドレン３～４０重量部、
（3）フェノール化合物１～１５重量部、および、
（c）ワックス １０～１００重量部、
からなるホットメルト組成物。

2. 前記（1）熱分解油留分中の共役ジオレフィン含有率が２．０％以下である請求項１記載のホットメルト組成物。

3. β―フェランドレンを１５重量％以上含み、かつ、熱分解油留分の重合可能成分１００重量部に対しβ―フェランドレンの量が３～４０重量部に相当する量の（２－１）テレビン油を用いる請求項１に記載のホットメルト組成物。

4. 前記請求項３において、（1）熱分解油留分中の共役ジオレフィン含有率が２．０％以下であるホットメルト組成物。

5. 前記（a）エチレン系共重合樹脂がエチレン－酢酸ビニル共重合体である請求項１から４のいずれかに記載のホットメルト組成物。

6. （1）石油系炭化水素類の熱分解により得られる熱分解油留分で、沸点が１４０～２２０℃の範囲にある成分を主とし、ビニルトルエン含有率が１０％以上６０％未満、インデン含有率が１０～８０％であり、その重合可能成分１００重量部に対し、
（2）β－フェランドレン３～４０重量部および
（3）フェノール化合物１～１５重量部
をフリーデルクラフツ型触媒の存在下に共重合してなる重量平均分子量５００～２０００の範囲にあるホットメルト組成物用変性芳香族石油樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/07359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09J123/08, 157/02, 191/06, C08L23/08, 91/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C09J123/08, 157/02, 191/06, C08L23/08, 91/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 842984 A1 (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 20 May, 1998 (20.05.98), Claims & WO 97/45484 A1 & US 6172146 A & JP 9-316294 A	1-6
A	EP 959089 A1 (Arizona Chemical Company), 24 November, 1999 (24.11.99), Claims & US 6160083 A & JP 2000-1528 A	1-6
A	JP 11-236543 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Company, Ltd.), 31 August, 1999 (31.08.99), Claims (Family: none)	1-6
A	US 4419497 A (Nippon Oil Company, Limited), 06 December, 1983 (06.12.83), Claims & JP 56-30454 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 October, 2001 (12.10.01)	23 October, 2001 (23.10.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/07359

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-65248 A (Nippon Oil Company, Ltd.), 16 May, 1980 (16.05.80), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 54-131634 A (Nippon Oil Company, Ltd.), 12 October, 1979 (12.10.79), Claims (Family: none)	1-6
A	US 3865903 A (Mobil Oil Corporation), 11 February, 1975 (11.02.75), Claims (Family: none)	1-6
A	US 3937762 A (Mobil Oil Corporation), 10 February, 1976 (10.02.76), Claims & DE 2428462 A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP01／07359

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl[7]　C09J123／08，157／02，191／06，C08L23／08，91／06

B.　調査を行った分野
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int.Cl[7]　C09J123／08，157／02，191／06，C08L23／08，91／06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	EP 842984 A1(NIPPON PETROCHEMICALS CO.,LTD.),20.5月.1998(20.05.98),特許請求の範囲&WO 97/45484 A1&US 6172146 A&JP 9-316294 A	1-6
A	EP 959089 A1(ARIZONA CHEMICAL COMPANY),24.11月.1999(24.11.99),特許請求の範囲&US 6160083 A&JP 2000-1528 A	1-6
A	JP 11-236543 A(三井・デュポンポリケミカル株式会社),31.8月.1999(31.08.99),特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12．10．01	23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	近藤　攻克	4V　9734
	電話番号　03－3581－1101　内線　3483	

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告	国際出願番号 PCT／JP01／07359

C（続き）. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	US 4419497 A(Nippon Oil Company,Limited),6.12月.1983(06.12.83),特許請求の範囲&JP 56-30454 A	1-6
A	JP 55-65248 A(日本石油株式会社),16.5月.1980(16.05.80),特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	JP 54-131634 A(日本石油株式会社),12.10月.1979(12.10.79),特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	US 3865903 A(Mobil Oil Corpolation),11.2月.1975(11.02.75),特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	US 3937762 A(Mobil Oil Corpolation),10.2月.1976(10.02.76),特許請求の範囲&DE 2428462 A1	1-6

Home Search List ☐ Include

MicroPatent® PatSearch FullText: Record 1 of 1

Search scope: US Granted US Applications EP-A EP-B WO JP (bibliographic data only) DE-C,B DE-A DE-T DE-U GB-A
Years: 1971-2004
Patent/Publication No.: (WO0218510)

[no drawing available]

Order This Patent | Family Lookup | Find Similar | Legal Status

Go to first matching text

WO0218510 A1

HOT-MELT COMPOSITION AND MODIFIED AROMATIC PETROLEUM RESIN FOR USE THEREIN

NIPPON PETROCHEMICALS COMPANY, LIMITED
Inventor(s): ;YANAGISHITA, Hitoshi
Application No. JP0107359 JP, **Filed** 20010828, **A1 Published** 20020307

Abstract: A hot-melt composition which comprises specific amounts of: (a) an ethylene copolymer resin; (b) a modified aromatic petroleum resin with a specific weight-average molecular weight obtained by copolymerizing (1) a polymerizable ingredient contained in a fraction resulting from the thermal cracking of petroleum hydrocarbons having a specific boiling point range, a specific vinyltoluene content, and a specific indene content, (2) β-phellandrene or turpentine oil containing β-phellandrene, and (3) a phenol compound in a specific proportion with the aid of a Friedel-Crafts catalyst; and (c) a wax. The composition has excellent thermal stability and improved high-temperature bonding properties. It is usable in a hot-melt coating material, printing ink, adhesive, sealant, etc.

Int'l Class: C09J12308; C09J15702 C09J19106 C08L02308 C08L09106

Priority: JP 2000-258273 20000829

Designated States: KR US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR

Patents Cited:
- EP0842984 (X) [0]
- EP0959089 (A) [0]
- JP11236543 (A) [0]
- US4419497 (A) [0]
- JP55065248 (A) [0]
- JP54131634 (A) [0]
- US3865903 (A) [0]
- US3937762 (A) [0]

Patents Citing this One: No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.

Agent(s):MAEJIMA, Hajime

Title in French: COMPOSITION THERMOFUSIBLE ET RESINE AROMATIQUE DE PETROLE MODIFIEE

Abstract in French: L'invention porte sur une composition thermofusible comprenant des quantités spécifiques de: (a) une résine copolymère d'éthylène; (b) une résine aromatique de pétrole modifiée d'un poids moléculaire moyen spécifique obtenue par copolymérisation: (1) d'un ingrédient polymérisable contenu dans une fraction résultant du craquage thermique d'hydrocarbures de pétrole présentant une plage spécifique de points d'ébullition, un contenu spécifique de vinyltoluène et un contenu spécifique d'indène; (2) de β-phellandrène ou d'huile de térébenthine contenant du β-phellandrène; et (3) d'un composé phénolique dans une proportion spécifique, à l'aide d'un catalyseur de Friedel-Crafts; et (c) une cire. Ladite composition présente une excellente stabilité thermique et des propriétés améliorées de fixation à haute température; elle peut servir de revêtement posé à chaud, d'encre d'imprimerie, d'adhésif, de mastic, etc.

Home Search List

For further information, please contact:
Technical Support | Billing | Sales | General Information